

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-062216

(43)Date of publication of application : 07.03.1995

(51)Int.Cl.

C08L 69/00  
 C08G 59/22  
 C08L 63/00  
 C08L 77/00  
 C08L 77/02  
 //(C08L 69/00  
 C08L 77:00  
 C08L 67:04 )

(21)Application number : 05-212964

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 27.08.1993

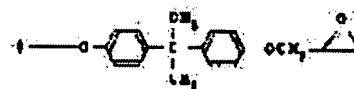
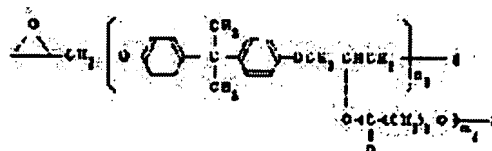
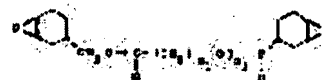
(72)Inventor : NAGAMUNE AKIKO  
 OTSUKA YOSHIHIRO

## (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, excellent in thermal stability and chemical resistance and useful as electrical and electronic parts, etc., by blending a resin composition composed of a polycarbonate resin and a polyamide resin with a specific amount of an epoxy-modified polycaprolactone.

CONSTITUTION: This composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. resin composition prepared by blending a polycarbonate resin with a polyamide resin at (1/9) to (9/1) weight ratio with (B) 0.01-50 pts.wt., preferably 0.01-30 pts.wt. epoxy-modified polycaprolactone such as a compound expressed by formula I [(m1) and (n1) are 1-20] or a compound expressed by formula II [(m2) and (n2) are (m1)].



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.09.1999

AN 1995:595681 CAPLUS  
 DN 122:316193  
 ED Entered STN: 08 Jun 1995  
 TI Thermoplastic resin compositions with heat stability and chemical resistance  
 IN Nagamune, Akiko; Ootsuka, Yoshihiro  
 PA Daicel Chem, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08L069-00  
 ICS C08G059-22; C08L063-00; C08L077-00; C08L077-02  
 ICI C08L069-00, C08L077-00, C08L067-04  
 CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
 Section cross-reference(s): 38  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 07062216	A	19950307	JP 1993-212964	19930827
PRAI	JP 1993-212964		19930827		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 07062216	ICM	C08L069-00
	ICS	C08G059-22; C08L063-00; C08L077-00; C08L077-02
	ICI	C08L069-00, C08L077-00, C08L067-04
	IPCI	C08L0069-00 [ICM,6]; C08G0059-22 [ICS,6]; C08G0059-00 [ICS,6,C*]; C08L0063-00 [ICS,6]; C08L0077-00 [ICS,6]; C08L0077-02 [ICS,6]; C08L0069-00 [ICI,6]; C08L0077-00 [ICI,6]; C08L0067-04 [ICI,6]; C08L0067-00 [ICI,6,C*]
	IPCR	C08G0059-22 [I,A]; C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-20 [I,A]; C08L0063-00 [I,C*]; C08L0063-00 [I,A]; C08L0069-00 [I,C*]; C08L0069-00 [I,A]; C08L0077-00 [I,C*]; C08L0077-00 [I,A]; C08L0077-02 [I,A]

AB Title compns., useful for elec. parts, etc., comprise 100 parts 1/9-9/1 mixts. of polycarbonates and polyamides and 0.01-50 parts polycaprolactone (PCL) modified by epoxides. Thus, Iupilon S 3000 39.6, Ube 1013B 59.4, and Celloxide 2085 (PCL terminated by alicyclic epoxides) 1 part were mixed, melt-kneaded at 250-260°, and injection-molded to give a test piece showing good foaming inhibition, tensile strength 580 kg/cm<sup>2</sup> (ASTM D638), break elongation 250% (ASTM D638), and impact resistance 5 kg-cm/cm (ASTM D256).

ST polycarbonate polyamide blend heat stability; polycaprolactone modification epoxide thermoplastic blend; thermoplastic resin blend chem resistance; heat resistance polycarbonate resin blend; foaming prevention thermoplastic resin compn

IT Polyesters, uses  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (epoxy-modified; heat- and chemical-resistant thermoplastic compns. containing

polycarbonates, polyamides, and epoxy-modified polycaprolactone)

IT Chemically resistant materials  
 Discoloration prevention  
 Heat-resistant materials  
 Impact-resistant materials

(heat- and chemical-resistant thermoplastic compns. containing polycarbonates, polyamides, and epoxy-modified polycaprolactone)

IT Polyamides, properties  
 Polycarbonates, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)  
 (heat- and chemical-resistant thermoplastic compns. containing polycarbonates,

PC  
 +  
 epoxy-ep

polyamides, and epoxy-modified polycaprolactone)

IT Plastics  
 RL: PRP (Properties)  
 (heat- and chemical-resistant thermoplastic compns. containing polycarbonates,  
 polyamides, and epoxy-modified polycaprolactone)

IT Epoxy resins, uses  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (polycaprolactone-modified; heat- and chemical-resistant thermoplastic compns. containing polycarbonates, polyamides, and epoxy-modified polycaprolactone)

(IT) 84740-39-6, Placel G 402 144376-95-4, Celloxide 2085  
 RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
 (heat- and chemical-resistant thermoplastic compns. containing polycarbonates,  
 polyamides, and epoxy-modified polycaprolactone)

IT 24936-68-3, Iupilon S 3000, properties 25037-45-0, Bisphenol A-carbonic acid copolymer 25038-54-4, Ube 1013B, properties  
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); USES (Uses)  
 (heat- and chemical-resistant thermoplastic compns. containing polycarbonates,  
 polyamides, and epoxy-modified polycaprolactone)

DERWENT-ACC-NO: 1995-137030

DERWENT-WEEK: 199518

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Thermoplastic resin compsn. used for electr(on)ic,  
mechanical parts, etc.- consists of polycarbonate resin,  
polyamide resin and polycaprolactone, having good thermal  
stability and chemical resistance

PATENT-ASSIGNEE: DAICEL CHEM IND LTD[DAIL]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0212964 (August 27, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
<u>JP 07062216 A</u>	March 7, 1995	N/A	005	C08L 069/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07062216A	N/A	1993JP-0212964	August 27, 1993

INT-CL (IPC): C08G059/22, C08L063/00, C08L069/00, C08L077/02,  
C08L067:04, C08L069/00, C08L077:00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07062216A

BASIC-ABSTRACT:

A thermoplastic resin compsn. comprises 100 pts. wt. of (A) resin compsn. which comprises polycarbonate resin (PC) and polyamide resin (PA) in a mixed ratio of PC/PA, 1/9-9/1 by wt. and 0.01-50 pts. wt. of (B) epoxy-modified polycaprolactone.

PC has a viscosity average molecular wt. of 10,000-100,000, pref. 15,000-60,000. PA has a molecular wt. of 13,000-50,000, pref. 15,000-30,000. Cpd. (B) is polycaprolactone which is bonded with an epoxy gps-contg. cpd. at both terminals, an epoxy cpd. which has polycaprolactone branches bonded with the OH gps. on the main chain, or a copolymer which comprises (meth)acrylate reacted with polycaprolactone and glycidyl methacrylate as the essential components and if necessary copolymerising other unsatd. cpds..

USE/ADVANTAGE - The resin compsn. is suitable for office equipments, electric and electronic parts, mechanical parts, etc.. The resin compsn. has good thermal stability and chemical resistance.

In an example, 39.6 pts. wt. aromatic polycarbonate, 59.4 pts. wt. nylon 6 and 1 pt. wt. 'Celloxide 2085' (RTM: polycaprolactone whose both terminals were modified with alicyclic epoxy gp.) were kneaded at 250-260 deg.C to give a resin compsn.. The resin compsn. was moulded by injection moulding method to give test pieces. The test pieces had a tensile rupture elongation of 250%, a tensile yield strength of 580 kgf/cm<sup>2</sup> and an Izod impact strength of 5 kgf/cm/cm.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION IC MECHANICAL PART CONSIST  
POLYCARBONATE RESIN POLYAMIDE RESIN POLYCAPROLACTONE THERMAL  
STABILISED CHEMICAL RESISTANCE

ADDL-INDEXING-TERMS:  
ELECTRONIC

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the resin constituent excellent in thermal stability and chemical-resistant all.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polycarbonate resin is excellent in thermal resistance or shock resistance, and that to various machine parts, such as an everyday life supply and a business machine, the electrical and electric equipment, electronic parts, etc. is used. [ many ] However, chemical resistance of polycarbonate resin is bad, and when it contacts the solvent of the kind which it is under stress existence, it has the fault of being easy to produce a crack.

[0003] There was a problem that it was not that to which this resin constituent since mold goods discolor or a silver line occurs in mold goods even if polycarbonate resin will decompose if melting mixing of polycarbonate resin and the polyamide resin is carried out, although the attempt which carries out melting mixing of the polyamide resin in order to improve the chemical resistance of this polycarbonate resin is often made, melting shaping is very difficult and mold goods are obtained is simply equal to use.

[0004] In order to solve it, some examples which add the 3rd component to the resin constituent which consists of polyamide resin and polycarbonate resin are reported. For example, addition of the compatibilizer of the effective epoxy functionality of an effective dose is shown in JP,62-197761,A. Although the addition to the resin constituent which consists of this polyamide resin and polycarbonate resin is effective in thermal stability amelioration of the resin constituent which surely consists of polyamide resin and polycarbonate resin, especially foaming control, amelioration of the thermal stability of the resin constituent by this proposal has the problem of it not being necessarily enough and producing problems, such as thickening, gelation, and coloring, by stagnation in a melting condition.

[0005]

[Means for Solving the Problem] By adding an epoxy denaturation poly caprolactone in the melting blend with polycarbonate resin and polyamide resin as a result of examination for the purpose of amelioration of the chemical resistance of polycarbonate resin etc., this invention person found out that solved the problem of thermal stability called foaming or gelation, and the outstanding resin constituent was obtained, and completed this invention. That is, this invention is to offer the thermoplastics constituent which comes to blend (B) epoxy denaturation poly caprolactone 0.5 - 50 weight sections with the resin (constituent A) 100 weight section which consists of the weight-mix ratio 1 / 9 - 9/1 of polycarbonate resin and polyamide resin.

[0006] the viscosity average molecular weight 10,000-100,000 to which the polycarbonate resin used in this invention is guided from dihydric phenol -- it is the polycarbonate of 15,000-60,000 preferably, and is usually manufactured with a solution method or scorification from dihydric phenol and a carbonate precursor.

[0007] As a typical example of dihydric phenol, bisphenol A [a 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane],

Bis(4-hydroxyphenyl) methane, the bis(4-hydroxyphenyl) ether, A bis(4-hydroxyphenyl) sulfone, a bis(4-hydroxyphenyl) sulfoxide, A bis(4-hydroxyphenyl) sulfide, a bis(4-hydroxyphenyl) ketone, A 1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl) ethane, 1, and 1-bis(hydroxyphenyl) cyclohexane, 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, 2, and 2-screw (4-hydroxyphenyl), 2, and 2-bis(4-hydroxy - 3, 5-dimethylphenyl) propane butane etc. can be raised. Desirable dihydric phenol is a bis(4-hydroxyphenyl) alkane system compound, especially bisphenol A. Dihydric phenol is independent, or two or more sorts can use it, mixing. Moreover, as a carbonate precursor, carbonyl halide, carbonate, or halo formate can be raised. As a typical example, the dihaloformate and such mixture of a phosgene, diphenyl carbonate, and dihydric phenol can be raised. On the occasion of manufacture of polycarbonate resin, a suitable molecular weight modifier, a branching agent, a catalyst, etc. can be used.

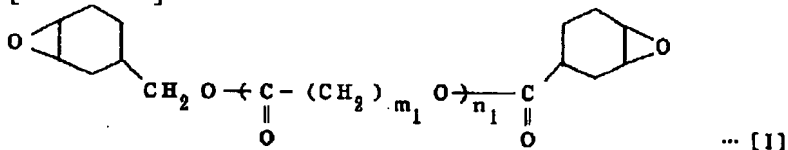
[0008] The polyamide resin used in this invention is manufactured by polycondensations, such as ring opening reaction of the lactam of three or more membered-rings, a polycondensation reaction of omega-amino acid in which a polymerization is possible, a dibasic acid, and diamine. For example, polymers, such as epsilon caprolactam, aminocaproic acid, ENANTO lactam, 7-amino oenanthic acid, 1, and 1-amino undecanoic acid, 9-amino nonoic acid, alpha-pyrrolidone, and alpha-piperidone, the polymer which is made to carry out the polycondensation of diamines, such as a hexamethylenediamine, nonamethylene diamine, undecamethylene diamine, dodeca methylene diamine, and meta-xylylene diamine, and the dicarboxylic acid, such as a terephthalic acid, isophthalic acid, an adipic acid, sebacic acid, a dodecane dibasic acid, and a glutaric acid, further, and is obtained, or a copolymer be raised. As an example, nylon 4, 6, 7, 8, 11, and 12, 6-6, 6-9, 6-10, 6-11, 6-12, 6/6, 6 and 6 / 6 [ 12 and ]/6T, and 6I / 6T grade are raised. Generally, 13,000-50,000, especially 15,000-30,000 are preferably suitable for the molecular weight of these polyamides, and especially 130-500 is [ 10,000 or more ] suitable for it 100 or more polymerization degree. In addition, as for the polyamide resin of this invention, what does not contain the carbonate of a metal or an amphoteric metal is desirable, and these are usually contained as a component of the lubricant of polyamide resin, a release agent, and a crystalline-nucleus agent.

[0009] The range of the rate of a compounding ratio of the resin constituent (A) which consists of the above-mentioned polycarbonate and polyamide of this invention is 1 / 9 - 9/1 in a polymerization ratio. If there are more polycarbonates than this, the chemical resistance of a polycarbonate will not be improved, but if there are more polyamides than this, the thermal resistance which is the description of a polycarbonate will be spoiled.

[0010] (B) epoxy denaturation poly caprolactone used by this invention is a high molecular compound which has an epoxy group and the poly caprolactone chain in a molecule. For example, the thing which the epoxy group content compound has combined with the both ends of (1) poly caprolactone principal chain, (2) What the branch of the poly caprolactone combined with the hydroxyl group in the principal chain of the epoxy compound which has reaction structure of bisphenol A and epichlorohydrin, (3) The poly caprolactone, the acrylic ester (meta) which reacted, and glycidyl methacrylate can be mentioned for a copolymer with other copolymerizable unsaturated compounds etc. if needed as an indispensable component.

[0011] (1) As what the epoxy group content compound has combined with the both ends of the poly caprolactone principal chain, it is a bottom type [I], for example.

[Formula 1]

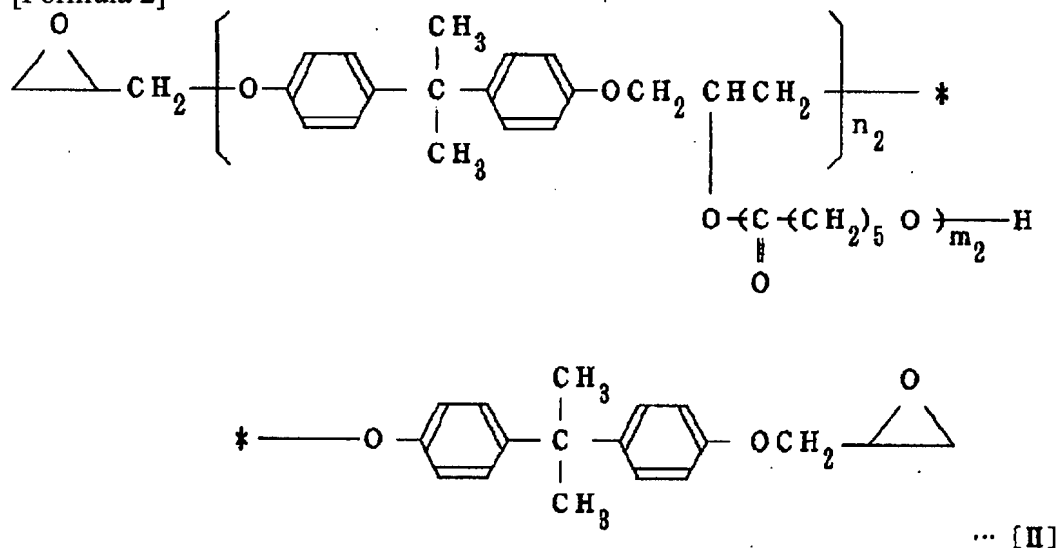


(-- however, m1 and n1 are the things of the structure shown by integer) of 1-20, are a polymer which has an alicyclic epoxy group in both ends, and the range of weight per epoxy equivalent is 100-2,000, and has the poly caprolactone as a principal chain, and can be manufactured by the approach shown in JP,4-36263,A. As a concrete example, the SEROKI side 2085 grade of Daicel Chemical Industries, Ltd. is mentioned. The property of this thing etc. is described by the detail on the engineering-data-SEROKI

side of Daicel Chemical Industries, Ltd. The range of the weight per epoxy equivalent of this thing is 100-5,000 (g/eq), and the range of it is 300-2,000 (g/eq) still more preferably. Even if there is more weight per epoxy equivalent from 100 (g/eq) than at least 5,000 (g/eq), effectiveness does not fully show up. In addition, it is characterized by alicyclic epoxy having good thermal resistance as compared with the epoxy of a glycidyl mold.

[0012] (2) As what the branch of the poly caprolactone combined with the hydroxyl group in the principal chain of the epoxy compound which has reaction structure of bisphenol A and EPIKURO ruby drine compounds, it is a bottom type [II], for example.

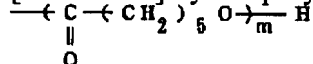
[Formula 2]



(-- however, the structure expression in which m2 and n2 are shown by integer) of 1-20 -- having -- as a hard segment -- the reaction structure of bisphenol A and epichlorohydrin -- moreover, it is thermoplastics which has the poly caprolactone (it is described as Following PCL) as a soft segment, and can manufacture by the approach shown in JP,57-164116,A. As a concrete example, the plaque cel G-102 of Daicel Chemical Industries, Ltd. and G-402 grade are mentioned. The property of this thing etc. is described by the engineering-data-plaque cel G of Daicel Chemical Industries, Ltd. at the detail.

[0013] As a structure element of the caprolactone modified epoxy resin used by this invention, it is

[Formula 3] by the poly caprolactone (PCL) \*\* in the aforementioned formula [II].



It is desirable that it is 5 - 90 % of the weight of \*\*, the phase separation of the last constituent obtained is remarkable at 5 or less % of the weight, and a constituent becomes very weak. On the other hand, if a PCL component surpasses 90 % of the weight, the thermal resistance of the PCL modified epoxy resin itself will fall, and although shock resistance of a constituent is high, since thermal resistance falls and it cannot obtain practical resin easily, it is not suitable for the purpose of this invention.

[0014] The rate of a compounding ratio of the above-mentioned components A and B of this invention has the most effective rate of a compounding ratio shown below.

[0015] It is the range of the B component 0.01 - 50 weight sections at the A constituent 100 weight section. It is 0.01 - 30 weight section further more preferably. If there are few B components than the 0.01 weight section, effectiveness will not fully show up, and if [ than 50 weight sections ] more, the fall of the physical properties of a thermoplastics constituent will be caused.

[0016] In addition, the constituent of this invention may contain an antioxidant, a flame retarder, an antistatic agent, an ultraviolet ray absorbent, etc. within limits which do not spoil the property of a resin constituent in addition to the above-mentioned compound.

[0017] It can mix with mixers, such as a tumbler blender, a NAUTA mixer, a Banbury mixer, a

kneading roll, and an extruder, and the resin constituent of this invention can manufacture a hybrid component.

[0018] The constituent of this invention can be applied to the shaping approach of arbitration, for example, injection molding, extrusion molding, compression molding, and rotational casting, and the thermal stability at the time of shaping and the chemical resistance of the obtained mold goods are very good.

[0019]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison explain concretely. In addition, % in an example and especially the section are weight criteria unless it refuses.

[0020] Use raw material aromatic series polycarbonate resin (trade name: the Euro pyrone S3000, Product made from the formation of Mitsubishi gas), To nylon 6 (trade name: UBE1013B, Ube Industries make), (B) both-ends alicyclic epoxy denaturation poly caprolactone (trade name: made in [ Daicel Chemical Industries, Ltd. ] the SEROKI side 2085), the poly caprolactone modified epoxy resin (trade name: -- plaque cel-G402, an epoxy resin /PCL= -- 80/20 (wt%)) The poly caprolactone (trade name: the plaque cel H7, Daicel Chemical Industries, Ltd. make) and the Bis-A mold epoxy resin (trade name: EPO TOTO YD7020, weight-per-epoxy-equivalent 3,800 g/eq, Tohto Kasei Co., Ltd. make) were used as the Daicel Chemical Industries, Ltd. make and its example of a comparison.

[0021] To examples 1 and 2 and the example 1 of a comparison, and the 2 1st table, amount combination was indicated and carried out and it kneaded. The TEMby Toshiba Machine plastics engineering company35B twin screw extruder was used, melting kneading was carried out at 250-260 degrees C, and all kneading was made into the pellet.

[0022] The obtained resin constituent was used as the test piece with injection molding. Physical-properties measurement was performed using the obtained test piece. A result is shown in Table 1.

[0023] (1) Melting kneading of the pellet obtained in the coloring evaluation examples 1-7 and the examples 1-8 of a comparison of mold goods was carried out again, and after the resin replacement in an extruder, the feeder and the screw were stopped and it piled up for 15 minutes. x estimated what there has x some which have foaming with the strand after stagnation, and has O and coloring in some which are not, and O and viewing estimated what is not.

[0024] (2) Apply to tensile test ASTM specification D-638.

[0025] (3) A shock-proof trial (with the Izod notch)

It applies to ASTM specification D-256.

[0026]

[Table 1]



表 1

	混 練 組 成 (重量%)						引 張 り 試 験 破断伸度 ( % )	引 張 り 試 験 降伏強度 (kg f /cm <sup>2</sup> )	耐 衝 撃 試 験 (kg f ・ cm /cm <sup>2</sup> )
	P C	N 7 6	セロキサイド 2085	ブラクセル G-402	ブラクセル H 7	エポトート YD-7020			
実施例 1	39.6	59.4	1	—	—	—	250	580	5
実施例 2	59.4	39.6	1	—	—	—	230	580	4
実施例 3	38	57	—	5	—	—	>300	580	8
実施例 4	57	38	—	5	—	—	270	580	7
比較例 1	38	57	—	—	5	—	150	550	3
比較例 2	57	38	—	—	5	—	100	550	3
比較例 3	38	57	—	—	—	5	230	570	8
比較例 4	57	38	—	—	—	5	170	580	5

[0027]

[Effect of the Invention] As shown in the example, it turns out that the resin constituent with which characteristic foaming at the time of melting kneading with polycarbonate resin and polyamide resin was considerably controlled, and this invention was able to balance physical properties is obtained.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermoplastics constituent which comes to blend (B) epoxy denaturation poly caprolactone 0.01 - 50 weight sections with the resin (constituent A) 100 weight section which consists of the weight-mix ratio 1 / 9 - 9/1 of polycarbonate resin and polyamide resin.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-62216

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	LPQ			
C 0 8 G 59/22	NHN			
C 0 8 L 63/00	NJR			
77/00	LQT			
77/02	LQW			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-212964

(22) 出願日 平成5年(1993)8月27日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 長棟 晶子

兵庫県赤穂市新田102

(72) 発明者 大塚 喜弘

広島県大竹市玖波4-13-5

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 ポリカーボネート樹脂の耐薬品性等の改良を目的とした同樹脂と、ポリアミド樹脂との溶融ブレンドにおいて、発泡またはゲル化という熱安定性の問題を解決し、物性バランスの優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリカーボネート樹脂及びポリアミド樹脂をベースとし、それにエポキシ変性したポリカプロラクトンを添加することにより得られる熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 上記構成により、ポリカーボネート樹脂とポリアミド樹脂との溶融混練時の特有の発泡が抑制され、物性のバランスのとれた樹脂組成物が得られた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカーボネート樹脂及びポリアミド樹脂の、重量配合比1/9～9/1よりなる樹脂組成物

(A) 100重量部に、(B) エポキシ変性ポリカプロラクトン0.01～50重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱安定性及び耐薬品性のいずれにも優れた樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及びその課題】 ポリカーボネート樹脂は、耐熱性及び耐衝撃性に優れており、日常生活用品、事務機器等の各種機械部品、電気・電子部品等に多く使用されている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂は耐薬品性が悪く、応力存在下である種の溶剤と接触するとクラックを生じ易いという欠点を有する。

【0003】 このポリカーボネート樹脂の耐薬品性を改良するため、ポリアミド樹脂を溶融混合する試みがしばしばなされているが、ポリカーボネート樹脂とポリアミド樹脂を溶融混合すると、ポリカーボネート樹脂が分解して溶融成形が極めて困難であり、成形品が得られたとしても、成形品が変色したり、成形品に銀条が発生することから、この樹脂組成物は到底使用に耐えるものではないといった問題があった。

【0004】 それを解決するため、ポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂よりなる樹脂組成物に第3成分を添加する例がいくつか報告されている。例えば、特開昭62-197761には有効量の効果的なエポキシ官能性の相溶化剤の添加が示されている。このポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂よりなる樹脂組成物への添加は、確かにポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂より成る樹脂組成物の熱安定性改良、特に発泡抑制に有効であるが、しかしながらこの提案による樹脂組成物の熱安定性の改良は必ずしも十分でなく、溶融状態における滞留により増粘、ゲル化および着色等の問題を生じるといった問題がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ポリカーボネート樹脂の耐薬品性等の改良を目的として検討の結果ポリカーボネート樹脂とポリアミド樹脂との溶融ブレンドにおいて、エポキシ変性ポリカプロラクトンを添加することにより発泡またはゲル化という熱安定性の問題を解決し、優れた樹脂組成物の得られることを見出し本発明を完成した。即ち本発明は、ポリカーボネート樹脂及びポリアミド樹脂の、重量配合比1/9～9/1よりなる樹脂組成物(A) 100重量部に、(B) エポキシ変性ポリカプロラクトン0.5～50重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】 本発明において使用するポリカーボネート

樹脂は、2価フェノールより誘導される粘度平均分子量10,000～100,000、好ましくは15,000～60,000のポリカーボネートであり、通常2価フェノールとカーボネート前駆体から溶液法又は溶融法で製造される。

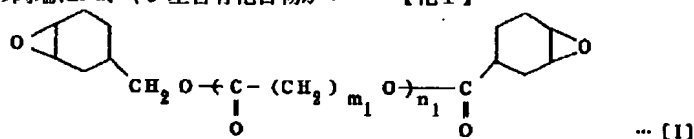
【0007】 2価フェノールの代表的な例としてビスフェノールA〔2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパンブタン等をあげることができる。好ましい2価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系化合物、特にビスフェノールAである。2価フェノールは単独で又は2種以上混合して使用することができる。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネート又はハロホルメート等をあげることができる。代表的な例としてはホスゲン、ジフェニルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメート及びこれらの混合物をあげることができる。ポリカーボネート樹脂の製造に際しては、適当な分子量調節剤、分岐剤、触媒等も使用できる。

【0008】 本発明において使用するポリアミド樹脂は、3員環以上のラクタムの開環反応、重合可能なω-アミノ酸の重縮合反応、二塩基酸とジアミン等の重縮合で製造される。例えばε-カプロラクタム、アミノカプロン酸、エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、1, 1-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、α-ピロリドン、α-ピペリドン等の重合体、更にはヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン等のジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカン二塩基酸、グルタル酸等のジカルボン酸とを重縮合させて得られる重合体又は共重合体等をあげることができる。具体例としてはナイロン4, 6, 7, 8, 11, 12, 6・6, 6・9, 6・10, 6・11, 6・12, 6/6・6, 6/12, 6/6T, 6I/6T等があげられる。これらのポリアミドの分子量は、一般に一万以上、好ましくは13,000～50,000、特に15,000～30,000が好適であり、重合度100以上、特に130～500が好適である。なお、本発明のポリアミド樹脂は、金属あるいは両性金属の炭酸塩を含まないものが好ましく、これらは通常ポリアミド樹脂の滑剤、離型

剤、結晶核剤の成分として含まれるものである。

【0009】本発明の上記ポリカーボネートとポリアミドとからなる樹脂組成物(A)の配合比率は、重合比で1/9~9/1の範囲である。ポリカーボネートがこれより多いとポリカーボネートの耐薬品性が改良されず、ポリアミドがこれより多いとポリカーボネートの特徴である耐熱性が損なわれる。

【0010】本発明で用いられる(B)エポキシ変性ポリカプロラクトンとは分子中にエポキシ基とポリカプロラクトン鎖をもつ高分子化合物であり、例えば(1)ポリカプロラクトン主鎖の両端にエポキシ基含有化合物が\*



(但し、 $m_1$ ,  $n_1$  は1~20の整数)で示される構造のもので、両末端に脂環式のエポキシ基を持ち、エポキシ当量が100~2,000の範囲であり、主鎖としてポリカプロラクトンを持つ重合体であり、特開平4-36263号に示された方法で製造することができる。具体的な例として、ダイセル化学工業(株)のセロキサイド2085等が挙げられる。このものの性質などはダイセル化学工業(株)の技術資料-セロキサイドに詳細に記述されている。このもののエポキシ当量は100~5,000(g/eq)の範囲であり、さらに好ましく※

\*結合しているもの、(2)ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応構造をしたエポキシ化合物の主鎖に有る水酸基にポリカプロラクトンの枝が結合したもの、(3)ポリカプロラクトンと反応した(メタ)アクリル酸エステルとグリシジルメタアクリレートを必須成分として必要に応じて共重合可能な他の不飽和化合物との共重合体等を挙げることができる。

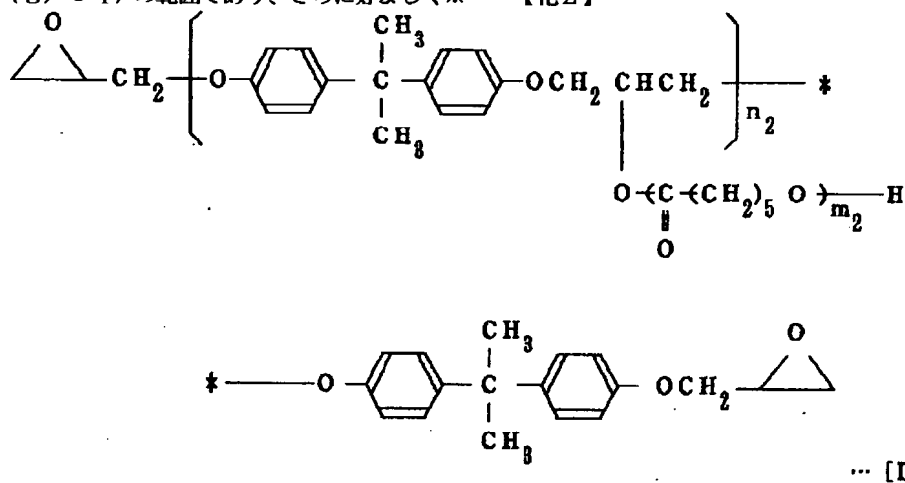
【0011】(1)ポリカプロラクトン主鎖の両端にエポキシ基含有化合物が結合しているものとしては、例えば下式[I]

【化1】

※は300~2,000(g/eq)の範囲である。エポキシ当量が100(g/eq)より少なくても5,000(g/eq)より多くても効果が充分にでない。なお、脂環式エポキシは、グリシジル型のエポキシと比較し耐熱性が良いことを特徴とする。

【0012】(2)ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応構造をしたエポキシ化合物の主鎖に有る水酸基にポリカプロラクトンの枝が結合したものとしては、例えば下式[II]

【化2】

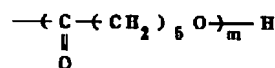


(但し $m_2$ ,  $n_2$  は1~20の整数)で示される構造式を持ち、ハードセグメントとして、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの反応構造が、又ソフトセグメントとしてポリカプロラクトン(以下PCLと記す)を持つ熱可塑性樹脂であり、特開昭57-164116号に示された方法で製造することができる。具体的な例として、ダイセル化学工業(株)のブラクセルG-102, G-402等が挙げられる。このものの性質などはダイセル化学工業(株)の技術資料-ブラクセルGに詳細に★50

★記述されている。

【0013】本発明で用いられるカプロラクトン変性エポキシ樹脂の構造要素としては、前記の式[II]中のポリカプロラクトン(PCL)成分

【化3】



が5~90重量%であることが好ましく、5重量%以下では、得られる最終組成物の相分離が著しくて、組成物

5

が非常に脆くなる。一方PCL成分が90重量%をこえるとPCL変性エポキシ樹脂自体の耐熱性が低下して、組成物は、耐衝撃性が高いけれども耐熱性が低下してしまい実用的な樹脂を得がたいため本発明の目的にそぐわない。

【0014】本発明の上記成分A、Bの配合比率は以下に示す配合比率が最も効果的である。

【0015】A組成物100重量部に、B成分0.01～50重量部の範囲である。さらにより好ましくは0.01～30重量部である。B成分が0.01重量部より少ないと効果が十分にでず、また50重量部より多いと熱可塑性樹脂組成物の物性の低下を引き起こす。

【0016】なお、本発明の組成物は、樹脂組成物の特性を損なわない範囲内で上記配合物以外に例えば酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を含有してもよい。

【0017】本発明の樹脂組成物は、混成成分をタンブラー・ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の混合機により混合して製造することができる。

【0018】本発明の組成物は任意の成形方法、例えば射出成形、押出成形、圧縮成形、回転成形に適用でき、成形時の熱安定性、得られた成形品の耐薬品性は極めて良好である。

【0019】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって具体的に説明する。尚、例中の%、部は特に断らない限り重量基準である。

【0020】使用原料

芳香族ポリカーボネート樹脂（商品名：ユーロピロンS 3000、三菱瓦斯化（株）製）、ナイロン6（商品

6

名：ウベ1013B、宇部興産製）に、（B）両末端脂環式エポキシ変性ポリカプロラクトン（商品名：セロキサイド2085、ダイセル化学工業（株）製）、ポリカプロラクトン変性エポキシ樹脂（商品名：ブラクセルG402、エポキシ樹脂/PCL=80/20（wt%）、ダイセル化学工業（株）製）、またその比較例としてポリカプロラクトン（商品名：ブラクセルH7、ダイセル化学工業（株）製）、Bis-A型エポキシ樹脂（商品名：エポトートYD7020、エポキシ当量3,800g/eq、東都化成（株）製）を使用した。

【0021】実施例1、2及び比較例1、2

第1表に記載した量配合し、混練した。混練はすべて東芝機械プラスチックエンジニアリング社製TEM35B二軸押出機を使用し、250～260℃で熔融混練してペレットにした。

【0022】得られた樹脂組成物は、射出成形により試験片とした。得られた試験片を使用して物性測定を行った。結果を表1に示す。

【0023】（1）成形品の着色評価

20 実施例1～7および比較例1～8で得られたペレットを再度熔融混練し、押出機内の樹脂置き換え後、フィーダーおよびスクリーンをとめ15分間滞留した。滞留後のストランドで発泡のあるものを×、ないものを○、着色のあるものを×、ないものを○と目視で評価した。

【0024】（2）引張り試験

ASTM規格D-638に準ずる。

【0025】（3）耐衝撃性試験（アイゾットノッチ付き）

ASTM規格D-256に準ずる。

【0026】

【表1】

表 1

	混 練 組 成 (重量%)						滞留後 の発泡	引 張 り 試 験		耐 衝 撃 試 験 (kg f・cm/cm)
	PC	N76	セロキサイド 2085	ブラクセル G-102	ブラクセル H7	エポトート YD-1020		破断伸度 (%)	降伏強度 (kg f/cm <sup>2</sup> )	
実施例1	39.6	59.4	1	—	—	—	○	250	580	5
実施例2	59.4	39.6	1	—	—	—	○	230	580	4
実施例3	38	57	—	5	—	—	○	>300	580	8
実施例4	57	38	—	5	—	—	○	270	580	7
比較例1	38	57	—	—	5	—	×	150	550	3
比較例2	57	38	—	—	5	—	×	100	550	3
比較例3	38	57	—	—	—	5	×	230	570	8
比較例4	57	38	—	—	—	5	×	170	580	5

【0027】

40\*の発泡がかなり抑制され、物性のバランスのとれた樹脂

【発明の効果】実施例に示したように、本発明はポリカ  
ーボネート樹脂とポリアミド樹脂との熔融混練時の特有\*

組成物が得られることがわかる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

弁内整理番号

FI

技術表示箇所

//C08L 69/00

77:00

67:04)